

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D	21 OCT 1997
WIPO	PCT

## Bescheinigung PRIORITY DOCUMENT

Herr Peter T i l s in Düren/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide"

am 27. September 1996 beim Deutschen Patentamt eingereicht und erklärt, daß er dafür die Innere Priorität der Anmeldung in der Bundesrepublik Deutschland vom 11. September 1996, Aktenzeichen 196 36 984.3, in Anspruch nimmt.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 08 L, C 08 J und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 15. September 1997  
Der Präsident des Deutschen Patentamts  
Im Auftrag

*Wehner*

Wehner,

Aktenzeichen: 196 40 032.5

Ansprüche:

Peter Tils, Am Hagedorn 14, D-52355 Düren

Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer  
Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide

1. Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend
  - (A) ein  $C_1-C_4$ -Alkohol,
  - (B) ein  $C_1-C_6$ -Keton und/oder
  - (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon,gegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als  $C_1-C_4$ -Alkohol Methanol und/oder Ethanol eingesetzt werden.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Keton Aceton und/oder Methyllethylketon eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Carbonsäure Benzoesäure ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyesteramid ein Copolymer auf Basis von aliphatischen Monomeren ist und einen Schmelz-

punkt von mindestens 75°C aufweist und der Gewichtsanteil der Esterstruktur zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstruktur zwischen 70 und 30 % beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittelgemisch Wasser in einer Menge bis zu 30 Gew.-% enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
  - a) der Kunststoff wird in ein Behältnis gefüllt;
  - b) das Lösungsmittelgemisch wird in das Behältnis gegeben, bis der Kunststoff von dem Lösungsmittelgemisch bedeckt ist;
  - c) Kunststoff und Lösungsmittelgemisch werden bei verschlossenem Behältnis stengelassen, bis der Kunststoff unter Aufweichung aufgequollen ist;
  - d) der aufgeweichte und aufgequollene Kunststoff wird mechanisch zerkleinert und die gebildete Emulsion vorzugsweise gefiltert.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Quellvorgang unter Vakuum stattfindet.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß während des Aufquellens des Kunststoffes erneut wenigstens einmal Lösungsmittel zugegeben wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufquellzeit 2 bis 60 Stunden

den beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß während der Zerkleinerung des aufgequollenen Kunststoffes weiteres Lösungsmittel zugegeben wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Filterung ausgefilterten Feststoffe einem neuen Ansatz von Kunststoff/Lösungsmittelgemisch zugegeben werden.
3. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung zur Herstellung von Folien.
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien Füllstoffe enthalten.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe Kompost, Torf, Blumenerde und/oder  $\text{CaSO}_4$  eingesetzt werden.
16. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung zum Beschichten von Substraten aus Metall, Glas, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln.
17. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhaltenen Lösung als Klebstoff.

Beschreibung:

Peter Tils, Am Hagedorn 14, D-52355 Düren

Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer  
Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide sowie die Verwendung der erhaltenen Lösung zur Herstellung von Folien und zum Beschichten von Substraten aus Metall, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln.

Kunststoffe finden im Haushalt, Gewerbe und Industrie eine breite Anwendung, beispielsweise als Formkörper, Folien und Beschichtungen. Ihre Entsorgung nach Gebrauch stellt jedoch ein zunehmendes Problem dar. In den letzten Jahren sind daher auch biologisch abbaubare Kunststoffe entwickelt worden.

Aus Polym. Bull. 28 (1992) 301-307 sind Polyesteramide auf Basis natürlicher Aminosäuren bekannt. Ihre Herstellung erfolgt über eine aufwendige Schutzgruppentechnik, da es sich in der Regel um natürliche Aminosäuren in Kombination mit Hydroxycarbonsäuren handelt, was sehr umständlich ist. Hinzu kommt, daß diese Polymere über keinerlei mechanische Eigenschaften verfügen, die für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen notwendig sind.

Weitere biologisch abbaubare Polyesteramide aus Milchsäure, Diaminen und Dicarbonsäuredichloriden werden in den US-Patentschriften 4,343,931 und 4,529,792 offenbart. Aus den japanischen Patentschriften 79 113 593 und 79 109 594 sind biologisch abbaubare Polymere aus Caprolacton und Caprolactam be-

kannt. Die voranstehend genannten Polyesteramide sind jedoch aufwendig herzustellen.

Ein weiteres Polyesteramid wird in der europäischen Patentanmeldung EP 641 817 offenbart. Das dort beschriebene Polyesteramid ist thermoplastisch verarbeitbar und biologisch abbaubar. Es weist einen Schmelzpunkt von mindestens 75°C auf und der Gewichtsanteil der Esterstrukturen beträgt zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstrukturen zwischen 70 und 30 %. Das beschriebene Polymer weist gute mechanische Eigenschaften auf. Die Verarbeitbarkeit ist jedoch sehr schwierig. Die Herstellung von Formkörpern aus den Polymeren kann nur in Substanz erfolgen. Lösungen, beispielsweise in Ethanol, sind nicht stabil und führen innerhalb kurzer Zeit zur Zersetzung des Polymers.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Lösungen von biologisch abbaubaren Polyesteramiden herzustellen, um diese einer vereinfachten und verbesserten Verarbeitbarkeit zu führen zu können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend

- (A) ein  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol,
- (B) ein  $C_1$ - $C_6$ -Keton und/oder
- (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon,

gegeben wird.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß biologisch abbaubare aliphatische Polyesteramide sich gut in dem erfindungsgemäßen Lösungsmittelgemisch, das die Komponenten A, B und/oder

C enthält, lösen lassen. Bereits nach wenigen Minuten quillt das Polymer in der Lösung auf und löst sich. Die Lösungsgeschwindigkeit kann ggf. durch mechanische Einwirkungen, wie Rühren, erhöht werden.

Die erhaltene Lösung ist über mehrere Tage stabil, ohne daß ein Abbau der Polymerstruktur beobachtet wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfaßt das Verfahren folgende Schritte:

- a) der Kunststoff wird in ein Behältnis gefüllt;
- b) das Lösungsmittelgemisch wird in das Behältnis gegeben, bis der Kunststoff von dem Lösungsmittelgemisch bedeckt ist;
- c) Kunststoff und Lösungsmittelgemisch werden bei verschlossenem Behältnis stehengelassen, bis der Kunststoff unter Aufweichung aufgequollen ist;
- d) der aufgeweichte und aufgequollene Kunststoff wird mechanisch zerkleinert und die gebildete Emulsion vorzugsweise gefiltert.

Während des Quellvorgangs kann es vorteilhaft sein, weiteres Lösungsmittel zuzugeben, um den Quellvorgang zu beschleunigen bzw. ein weiteres Aufquellen des Kunststoffes zu bewirken, wenn das ursprünglich in das Behältnis gegebene Lösungsmittelgemisch vollständig vom Kunststoff aufgenommen ist.

Um dabei die Aufnahmeoberfläche des Kunststoffes zu vergrößern, kann es angebracht sein, während des Quellvorgangs den Kunststoff mechanisch zu verkleinern, um so das Verfahren zu beschleunigen.

Um eine klare Lösung zu erhalten, wird der aufgeweichte und

aufgequollene Kunststoff vorzugsweise gefiltert, wobei die ausgefilterten Feststoffe einem neuen Ansatz aus Kunststoff/Lösungsmittelgemisch zugeführt werden können.

Gemäß einer alternativen Ausführungsform wird puderförmiger Kunststoff in ein Lösungsmittel unter ständigem Umrühren eingegeben, so daß er sich sofort auflöst und eine Beschichtung durchgeführt werden kann.

Als  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole der Komponente A werden vorzugsweise Methanol und/oder Ethanol eingesetzt, wobei es aus ökologischen Gründen bevorzugt ist, Methanol und Ethanol einzusetzen, die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen wurden. Das Lösungsmittelgemisch enthält den  $C_1$ - $C_4$ -Alkohol vorzugsweise in einer Menge von 70 bis 98,9 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 90 bis 98,9 Gew.-%.

Als  $C_1$ - $C_6$ -Keton haben sich Aceton und Butanon (Methylethylketon) als besonders geeignet erwiesen. Das Keton ist im Lösungsmittelgemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

Als aromatische Carbonsäure haben sich insbesondere Benzoesäure und deren Derivate, d.h. Verbindungen in denen der aromatische Ring substituiert, erwiesen. Bevorzugt werden Benzoate eingesetzt, wobei Denatoniumbenzoat besonders bevorzugt ist. Die Komponente C ist im Lösungsmittelgemisch üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5 ppm enthalten.

Ein bevorzugt eingesetztes Polyesteramid ist aus aliphatischen Monomeren aufgebaut, worin der Gewichtsanteil der Esterstruktur zwischen 30 und 70 % und der Anteil der Amidstruktur zwischen 70 und 30 % beträgt. Damit eine Anwendung des Polymers im Außenbereich, d.h. auch in der Sonne, möglich ist, sollte das Polyesteramid einen Schmelzpunkt von mindestens 75°C aufweisen.



Als Polyesteramide haben sich insbesondere solche als geeignet erwiesen, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 641 817 beschrieben werden.

Das mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ , ermittelt nach Gelperchromatographie in n-Kresol gegen Standardpolystyrol) beträgt von 10.000 bis 300.000, vorzugsweise 20.000 bis 150.000.

Die bevorzugt eingesetzten Polyesteramide können in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen der Amid- bzw. esterbildenden Ausgangskomponenten und anschließender Polymerisation, erhalten werden. Die Synthese kann sowohl nach der "Polyamid-Methode" durch stoechiometrisches Mischen der Ausgangskomponenten ggf. unter Zusatz von Wasser und anschließendes Entfernen von Wasser aus dem Reaktionsgemisch als auch nach der "Polyester-Methode" durch Zugabe eines Überschusses an Diol mit Verästelung der Säuregruppen und nachfolgender Umästerung bzw. Umamidierung dieser Ester erfolgen. In der zweiten Verfahrensvariante wird in dem Wasser auch überschüssiges Glycol abdestilliert.

Die Anordnung der Ester- bzw. der Amidsegmente erfolgt, schon bedingt durch die Synthesebedingungen, rein statistisch. Es können aber auch Polyesteramide eingesetzt werden, in denen die Monomere als längere Segmente im Polymermolekül verteilt sind.

Zur Herstellung der bevorzugt eingesetzten Polyesteramide werden als Monomere beispielsweise die folgenden eingesetzt:

Dialkohole, wie Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglycol, etc. und/oder Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure sowie deren niedere Alkylester, und/oder Hydroxycarbonsäuren und Lactone, wie Caprolacton etc., und /oder Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propa-

nolamin etc., und/oder cyclische Lactame wie  $\epsilon$ -Caprolactam und Laurinlactam etc., und/oder  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren wie Aminocapronsäure etc. und/oder Mischungen (1:1 Salze) aus Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure usw. und Diaminen wie Hexamethyldiamin, Diaminobutan usw.

Ebenso können auch Hydroxyl- oder säureterminierte Polyester mit Molekulargewichten zwischen 200 und 10.000 als esterbildende Komponente eingesetzt werden.

Die erhaltenen Polyesteramide können weiterhin 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% an sog. Verzweigern enthalten. Derartige Verbindungen können z.B. trifunktionelle Alkohole wie Trimethylpropan oder Glycerin, tetrafunktionelle Alkohole wie Pentaerythrit, trifunktionelle Carbonsäuren wie Citronensäure sein. Durch Einbau derartiger Verbindungen wird die Schmelzviskosität der Polyesteramide erhöht. Die biologische Abbaubarkeit dieser Materialien wird jedoch nicht behindert.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Lösungsmittelgemisch kann neben den oben genannten Komponenten A, B und C noch weitere Bestandteile enthalten, die die Löslichkeit der Polymere verbessern und die Lösung ggf. stabilisieren. Das Gemisch kann ebenfalls Wasser in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Folien bieten für biologisch abbaubare Polyesteramide eine deutlich verbreitete Anwendungspalette als die Reinsubstanzen.

So lassen sich beispielsweise aus den Lösungen Folien gießen. Es werden klare, elastische Folien erhalten, die in beliebigen Dicken herstellbar sind und beispielsweise als kompostierbare Müllbeutel oder Milchfolien eingesetzt werden können.

Die Folien können beliebige Füllstoffe enthalten, wobei darauf geachtet werden sollte, daß die Kompostierbarkeit der Polymere durch diese Zusätze nicht beeinträchtigt wird. Beispiele für Füllstoffe sind Talkum,  $\text{CaSO}_4$ , beispielsweise Gips, das bei der Rauchgasentschwefelung anfällt, Kompost, Torf, Blumenerde etc. Insbesondere die zuletzt genannten Füllstoffe ermöglichen den Einsatz der biologisch abbaubaren Polymere in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

Eine weitere mögliche Verwendung der erfindungsgemäß erhaltenen Lösung ist der Einsatz zum Beschichten von Substraten von Metall, Papier, Holz, Kunststoff, Keramik und Lebensmitteln. Dabei kommt die Verwendung als Schutzüberzug für Metallsubstrate und Glas als Schutzüberzug beim Transport in Betracht. Ferner kann beispielsweise Papier oder Pappe beschichtet werden, so daß die mechanischen Eigenschaften von Pappe und Papier sowie die Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Wasser erhöht wird, das Papier aber nach Gebrauch dem ökologischen Kreislauf wieder zugeführt werden kann. Die Beschichtung kann dabei beispielsweise im Tauchverfahren, durch Auftragen mittels Pinsel oder im Sprühverfahren erfolgen. Die sich jeweils bildenden Folien können in kürzester Zeit rückstandsfrei in der Gesamtheit abgezogen werden.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäß erhaltenen Lösungen ist die als Klebstoff. Die Lösungen in konzentrierter Form werden dazu auf die zu verbindenden Flächen bzw. Punkte aufgetragen, nach einer kurzen Abluftzeit, die der Verdunstung des Lösungsmittelgemisches dient, werden die Flächen zusammengepreßt.

#### Beispiel 1:

10 gr. des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. 300 ml eines Lösungsmittelgemisches bestehend aus 94 Gew.-% Ethylalkohol, 2 Gew.-% Methylethylketon, 0,1 Gew.-% Denatoniumbenzoat

und Wasser ad 100 dazugegeben und 3 Tage stehengelassen. Nach einigen Stunden konnte ein Aufquellen des Polymers beobachtet werden. Nach 2 Tagen war das Polymer vollständig aufgelöst, es wurde eine klare dünnflüssige Lösung erhalten.

Als Polymer wurde BAK 1095 (Handelsprodukt der Bayer AG, Leverkusen) verwendet. Es kann auch BAK 2195 verwendet werden.

Beispiel 2:

300 g des Polymers werden in ein Becherglas gegeben. Das Lösungsmittelgemisch wird zugegeben und bei geschlossenem Gefäß, in dem ein Vakuum gezogen wird 24 Stunden ohne eine Erwärmung stehengelassen, bis eine Volumenvergrößerung und farbliche Veränderung des Kunststoffes festgestellt werden.

Der Kunststoff wird erneut mit Lösungsmittel abgedeckt und dann bei geschlossenem Becherglas etwa 24 Stunden lang stehengelassen.

Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis eine etwa dreifache Volumenvergrößerung festgestellt wird und der Kunststoff fast klar ist. Die Oberfläche des Kunststoffes ist dann soweit aufgeweicht, daß eine mechanische Zerkleinerung mittels eines einfachen Rührwerks möglich ist. Auch dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt, wobei gegebenenfalls zur Verdünnung weiteres Lösungsmittel beigegeben wird, bis eine dünnflüssige Lösung erhalten wird. Diese wird durch einen feinmaschigen Filter gepreßt, um die noch in der Emulsion enthaltenen Feststoffe zu entfernen.

Als Kunststoff wurde BAK 1095 verwendet. Es kann auch BAK 2195 verwendet werden.

Zusammenfassung:

Peter Tils, Am Hagedorn 14, D-52355 Düren

Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer  
aliphatischer Polyesteramide

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Lösungen biologisch abbaubarer Kunststoffe, insbesondere aliphatischer Polyesteramide, beansprucht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das aliphatische Polyesteramid in ein Lösungsmittelgemisch enthaltend

- (A) ein  $C_1-C_4$ -Alkohol,
- (B) ein  $C_1-C_6$ -Keton und/oder
- (C) eine aromatische Carbonsäure oder ein Salz davon,

gegeben wird. Die erhaltenen Lösungen eignen sich zum Herstellen von Folien, zum Beschichten von Substraten und als Klebstoffe.

**This Page Blank (uspto)**

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**This Page Blank (uspto)**